

Requested Patent: JP2001339102A

Title: NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT ;

Abstracted Patent: JP2001339102 ;

Publication Date: 2001-12-07 ;

Inventor(s): TOMITA KAZUYOSHI; KACHI TORU ;

Applicant(s): TOYOTA CENTRAL RES _DEV LAB INC ;

Application Number: JP20000157617 20000529 ;

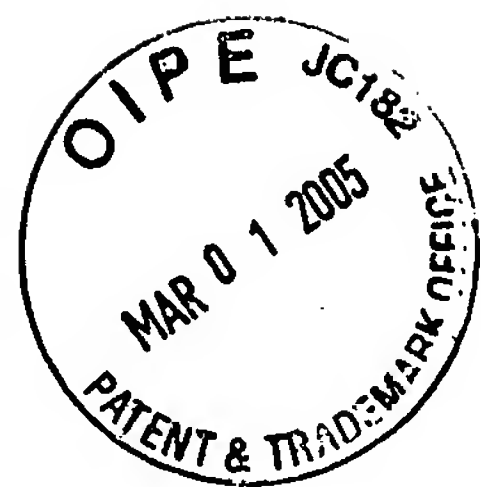
Priority Number(s): ;

IPC Classification: H01L33/00; H01S5/343 ;

Equivalents: ;

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the luminous intensity of a nitride compound semiconductor light emitting element. SOLUTION: A light emitting layer 5 in the nitride compound semiconductor light emitting element 100 has an MQW structure comprising a well layer which is composed of GaInN doped with silicon(Si) and europium(Eu). In the element 100, its light emitting wavelength is nearly identical and its luminous intensity is about 20 times as compared with a light emitting element of an MQW structure comprising a well layer which is composed of GaInN not doped with silicon(Si) and europium(Eu).



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-339102

(P2001-339102A)

(43)公開日 平成13年12月7日(2001.12.7)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C 5 F 0 4 1

H 0 1 S 5/343

H 0 1 S 5/343

5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-157617(P2000-157617)

(22)出願日 平成12年5月29日(2000.5.29)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 富田 一義

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 加地 徹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100087723

弁理士 藤谷 修

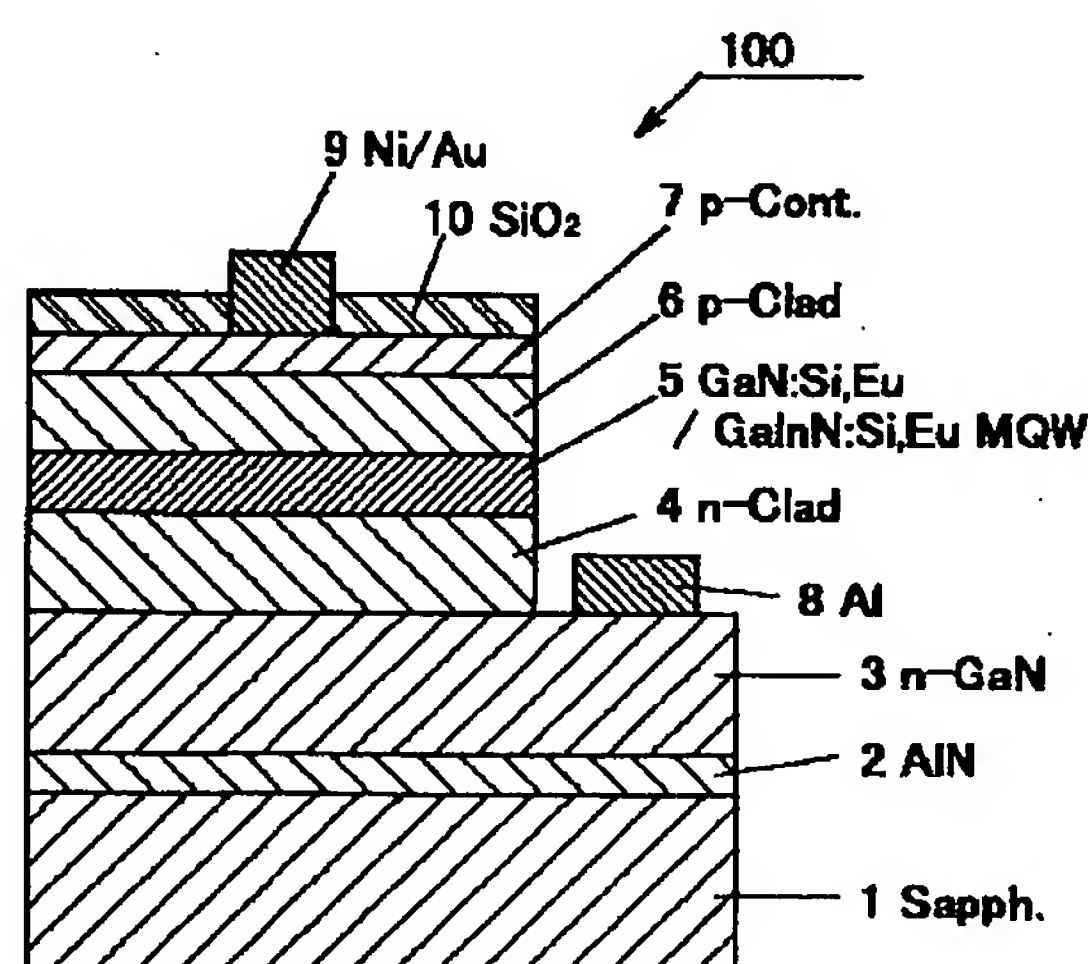
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化物系化合物半導体発光素子

(57)【要約】

【課題】 窒化物系化合物半導体発光素子の発光強度を高めること。

【解決手段】 窒化物系化合物半導体発光素子100の発光層5をシリコン(Si)とユーロピウム(Eu)をドーパしたGaInNから成る井戸層を有するMQW構造とした。窒化物系化合物半導体発光素子100は、シリコン(Si)もユーロピウム(Eu)もドーパしないGaInNから成る井戸層を有するMQW構造の発光素子と比べて、発光波長が略同一で、約20倍の発光強度となった。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化物系化合物半導体を積層することにより形成された窒化物系化合物半導体発光素子において、

発光層又は活性層に、それを形成する窒化物系化合物半導体のバンドギャップと略一致する内殻遷移エネルギー準位間の発光遷移を生じる希土類元素を添加したことを特徴とする窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記発光層又は前記活性層に、ドナーとなる不純物を添加したことを特徴とする請求項1に記載の窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項3】 窒化物系化合物半導体を積層することにより形成された窒化物系化合物半導体発光素子において、

発光層又は活性層に、ドナーとなる不純物と、希土類元素とを添加したことを特徴とする窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項4】 前記発光層又は前記活性層の主たる発光波長は、前記希土類元素を添加しない場合の発光波長と略一致することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項5】 前記ドナーとなる不純物は、発光層又は活性層における濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項2乃至請求項4のいずれか1項に記載の窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項6】 前記希土類元素は、発光層又は活性層における濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項7】 前記ドナーとなる不純物は、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、セレン(Se)、テルル(Te)の中から少なくとも一つ選ばれることを特徴とする請求項2乃至請求項6のいずれか1項に記載の窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項8】 前記希土類元素は、セリウム(Ce)、ユーロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)、イットルビウム(Yb)の中から少なくとも一つ選ばれることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項9】 前記発光層又は前記活性層は、井戸層と障壁層とを交互に積層して構成された多重量子井戸構造であることを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載の窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項10】 前記希土類元素は、発光層中に3価で導入されており、2価状態となることで発光層の発光に寄与することを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項11】 前記希土類元素はユーロピウム(Eu)であり、 $(4f)^6(5d)$ と $(4f)^7$ のエネルギー準位が発光に寄与することを特徴とする請求項1乃至請求項10のいずれ

か1項に記載の窒化物系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、希土類元素を発光層又は活性層中に添加した窒化物系化合物半導体発光素子に関する。尚、本願明細書では、単にAlGaInと記す場合は $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_y\text{N}$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$)を指し、逆にAlGaInNと記す場合は窒化物系化合物半導体 ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$, $0 \leq x, y, x+y \leq 1$)を指すものとする。

【0002】

【従来の技術】近年、緑色乃至青色、及び紫外において発光する半導体発光素子として窒化物系化合物半導体 ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$, $0 \leq x, y, x+y \leq 1$)が着目されている。また、4f軌道を中心とした内殻遷移エネルギー準位間の発光遷移を生じる希土類元素を発光層又は活性層にドーピングすることで、発光強度は極めて弱いながらも、希土類元素の発光による多種多様な色調を有する窒化物系化合物半導体発光素子も報告されている (Compound Semiconductor p.48, January 2000)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、希土類元素を発光中心とする場合はそのドーピング量を多くしなければ発光強度は大きくならない。これは希土類元素のエネルギー準位間の発光遷移が発光に寄与し、周りの発光層の母材であるAlGaInNの形成するエネルギー準位間のキャリア結合が発光に余り寄与しないためである。

【0004】本願発明者らは、希土類元素をドーピングしたAlGaInNから成る発光層を有する窒化物系化合物半導体発光素子を鋭意検討した結果、希土類元素が、発光層のAlGaInNのバンド端発光による発光波長の発光強度を高める構成の窒化物系化合物半導体発光素子を製造することに成功し、本願発明を完成した。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1の手段は、窒化物系化合物半導体を積層することにより形成された窒化物系化合物半導体発光素子において、発光層又は活性層に、それを形成する窒化物系化合物半導体のバンドギャップと略一致する内殻遷移エネルギー準位による発光遷移を生じる希土類元素を添加したことを特徴とする。

尚、発光層とは例えば発光ダイオードにおける発光を生じる層が該当し、活性層とは例えばレーザダイオードにおけるレーザ発振に直接関わる層が該当する。

【0006】また、請求項2の手段は、請求項1に記載の窒化物系化合物半導体発光素子において、発光層又は活性層に、ドナーとなる不純物を添加したことを特徴とする。

【0007】また、請求項3の手段は、窒化物系化合物半導体を積層することにより形成された窒化物系化合物半導体発光素子において、発光層又は活性層に、ドナー

となる不純物と、希土類元素とを添加したことを特徴とする。

【0008】また、請求項4の手段は、請求項1乃至請求項3に記載の窒化物系化合物半導体発光素子において、発光層又は活性層の主たる発光波長は、希土類元素を添加しない場合の発光波長と略一致することを特徴とする。

【0009】また、請求項5の手段は、ドナーとなる不純物は、発光層又は活性層における濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする。また、請求項6の手段は、希土類元素は、発光層又は活性層における濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする。また、請求項7の手段は、ドナーとなる不純物は、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、セレン(Se)、テルル(Te)の中から少なくとも一つ選ばれることを特徴とする。また、請求項8の手段は、希土類元素は、セリウム(Ce)、ユーロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)、イッテルビウム(Yb)の中から少なくとも一つ選ばれることを特徴とする。

【0010】また、請求項9の手段は、発光層又は活性層は、井戸層と障壁層とを交互に積層して構成された多重量子井戸構造であることを特徴とする。尚、井戸層と障壁層とは、バンドギャップの狭い方を井戸層とし、広い方を障壁層と呼ぶものである。ここで希土類元素やドナー不純物は少なくとも井戸層に添加されているものとする。また、請求項10の手段は、希土類元素は、発光層中に3価で導入されており、2価状態となることで発光層の発光に寄与することを特徴とする。

【0011】更に請求項11の手段は、希土類元素はユーロピウム(Eu)であり、 $(4f)^6(5d)$ と $(4f)^7$ のエネルギー準位が発光に寄与することを特徴とする。

【0012】

【作用及び発明の効果】後述する実施例の通り、本願発明者らは希土類元素の添加された発光層を有する窒化物系化合物半導体発光素子について、発光層を形成する窒化物系化合物半導体のバンド幅に対応する発光波長の発光強度が高められることを見いだした。これは以下の理由であると考えられる。

【0013】発光層又は活性層に、それを形成する窒化物系化合物半導体のバンドギャップと略一致する内殻遷移エネルギー準位間による発光遷移を生じる希土類元素を添加すると、窒化物系化合物半導体の価電子帯及び伝導帯とそれぞれ希土類元素のエネルギー準位が共鳴（共鳴伝達又は励起移動）することとなる。これにより、窒化物系化合物半導体の伝導帯の電子が希土類元素の内殻遷移エネルギー準位の励起状態に移る。こうして、希土類元素の高い発光効率で発光する。次に希土類元素の基底状態の電子が窒化物系化合物半導体の価電子帯に移ることができる。これを図3に示す。また逆に、発光素子（発光層）に電位がかけられることで、希土類元素の内

殻遷移エネルギー準位が励起状態となり、共鳴により窒化物系化合物半導体の伝導帯に電子が移動し、窒化物系化合物半導体の価電子帯のホールが再結合することで、発光層又は活性層を形成する窒化物系化合物半導体自身の発光波長により発光が生じることがより容易となっている可能性もある（請求項1、請求項4）。

【0014】この時、ドナーとなる不純物が発光層又は活性層に添加されていれば、自由電子が増加することで、希土類元素の内殻遷移エネルギー準位と窒化物系化合物半導体の価電子帯及び伝導帯との共鳴がより強くなる（請求項2、請求項3）。

【0015】ドナーとなる不純物及び希土類元素は、それぞれ濃度が $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以下であることが望ましい。これは $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 未満では添加の効果が顕著に現れず、十分な発光強度が得られないためである。また、 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ を越えると、発光層又は活性層の光学的結晶性が低下し、やはり発光強度が低下するためである（請求項5、6）。

【0016】ドナーとなる不純物としては、特にケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、セレン(Se)又はテルル(Te)がより望ましい（請求項7）。希土類元素としては、内殻遷移が窒化物系化合物半導体の価電子帯及び伝導帯と近いセリウム(Ce)、ユーロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)又はイッテルビウム(Yb)がより望ましい（請求項8）。

【0017】発光層又は活性層が、井戸層と障壁層とを交互に積層して構成された多重量子井戸構造であるならば、キャリアが井戸層に蓄積されやすくなるので発光強度をより高めることができる（請求項9）。

【0018】希土類元素がユーロピウム(Eu)であり、その2価の状態の原子が発光に寄与するならば、 $(4f)^7$ と $(4f)^6(5d)$ のエネルギー準位は各々AlGaInN系の価電子帯、伝導帯と極めて近く、AlGaInNを母材とする発光層又は活性層の発光強度を高めるのに最適である（請求項10、11）。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の具体例として、図1の発光ダイオード100を形成することができる。以下、この実施例について説明する。尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0020】図1の発光ダイオード100は、サファイア基板1に、AlNから成るバッファ層2、高キャリア濃度のn-GaNから成る n^+ 層3、n-AlGaNから成るnクラッド層4、GaNとGaInNとの多重量子井戸構造(MQW)から成る活性層5、p-AlGaNから成るpクラッド層6、p-GaNから成るpコンタクト層7を積層して形成される。 n^+ 層3にはAl電極8、pコンタクト層7にはNi/Au電極9を設け、Ni/Au電極9を設けていない部分のpコンタクト層7面には SiO_2 から成る絶縁膜10を形成した。ここで、GaNとGaInNの多重量子井戸構造(MQW)から成る活性層5の井戸層GaInN及び障壁層GaNのいずれにもドナーと

してシリコン(Si)、希土類元素としてユーロピウム(Eu)を添加した。

【0021】図1の発光ダイオード100は次のように有機金属気相成長法(MOVPE)により形成された。サファイア基板1のc面を水素(H_2)中1020°Cで加熱処理したのち、550°Cに下げ、トリメチルアルミニウム($Al(CH_3)_3$ 、以下TMAと記す)とアンモニア(NH_3)を、キャリアガスである窒素(N_2)及び水素(H_2)とともに導入して膜厚約50nmのAlNから成るバッファ層2を形成した。次に、サファイア基板1の温度を980°Cとして、トリメチルガリウム($Ga(CH_3)_3$ 、以下TMGと記す)と NH_3 とヘリウムで希釈されたモノメチルシラン(CH_3SiH_3 、以下MMSと記す)を導入し、膜厚約2 μm 、電子濃度 $2 \times 10^{18}/cm^3$ 、シリコン(Si)濃度 $4 \times 10^{18}/cm^3$ のSiドープGa N から成る高キャリア濃度 n^+ 層3を形成した。次にTMG、TMA、 NH_3 及びMMSを導入し、膜厚約1 μm 、電子濃度 $2 \times 10^{18}/cm^3$ 、シリコン(Si)濃度 $4 \times 10^{18}/cm^3$ のSiドープ $Al_{0.08}Ga_{0.92}N$ から成る n クラッド層4を形成した。

【0022】次に成長温度を800°Cとして、TMG、トリメチンジウム($In(CH_3)_3$ 、以下TMIと記す)、 NH_3 、MMS、及びトリシジピバロイルメタナートユーロピウム($Eu(C_{11}H_{19}O_2)_3$)を導入し、膜厚約3.6nmのSi及びEuドープの $Ga_{0.92}In_{0.08}N$ から成る井戸層と、TMIを止めて膜厚約5nmのSi及びEuドープのGa N から成る障壁層とを交互に形成し、5個の井戸層を有する多重量子井戸構造(MQW)の発光層5を形成した。尚、配位子 $C_{11}H_{19}O_2^-$ は2座配位子であり、その共役酸のIUPAC名は2,2,6,6-テトラメチルヘプタン-3,5-ジオンである。 $Eu(C_{11}H_{19}O_2)_3$ は、恒温槽にバブラを浸し、 N_2 でバブリングさせることにより反応系へ導入した。尚、後述する通り、この N_2 バブリングの流量制御によりEu導入量を調整した。また、発光層中のSi濃度は $2 \times 10^{18}/cm^3$ である。

【0023】次に成長温度を980°Cとして、TMG、TMA、 NH_3 及びシクロペンタジエニルマグネシウム($Mg(C_5H_5)_2$ 、以下 Cp_2Mg と記す)を導入して、膜厚約1 μm 、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/cm^3$ 、マグネシウム(Mg)濃度 $1 \times 10^{20}/cm^3$ のMgドープ $Al_{0.08}Ga_{0.92}N$ から成る p クラッド層6を形成した。次にTMG、 NH_3 及び Cp_2Mg を導入して、膜厚約100nm、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/cm^3$ 、マグネシウム(Mg)濃度 $1 \times 10^{20}/cm^3$ のMgドープGa N から成る p コンタクト層7を形成した。尚、 p クラッド層6及び p コンタクト層7は、これらを形成した後、低抵抗化することにより p 型化させた。

【0024】以上の層構造を形成したのち、反応性イオンエッチング(RIE)により n^+ 層3の一部を電極形成のため露出させた。次に、 n^+ 層3の露出した部分にアルミニウム(Al)電極8を形成した。次に p コンタクト層7に酸化ケイ素(SiO_2)から成る絶縁層10を形成し、電極形成部分に窓を開けてニッケル(Ni)/金(Au)の二重層電極を形成した。

【0025】上記のような発光ダイオード100について、発光層5の添加物量を次のように変化させた試料をそれぞれ製造し、室温における各々の発光強度を調べた。これを図2に示す。発光強度の低いものから高いものへ順に並べると次のとおりとなった。

1. Si及びEuのどちらもドープしないもの
2. Euのみドープ($Eu(C_{11}H_{19}O_2)_3$ の N_2 バブル量100sccm、恒温槽温度20°C)
3. Siのみドープ
4. SiとEuのドープ($Eu(C_{11}H_{19}O_2)_3$ の N_2 バブル量100sccm、恒温槽温度20°C)
5. SiとEuのドープ($Eu(C_{11}H_{19}O_2)_3$ の N_2 バブル量100sccm、恒温槽温度50°C)
6. SiとEuのドープ($Eu(C_{11}H_{19}O_2)_3$ の N_2 バブル量300sccm、恒温槽温度50°C)

【0026】図2から、Si及びEuのどちらもドープしないときの波長(中心波長約385nm、370~410nm)が、Euのみドープ、Siのみドープ、SiとEuのドープの順に発光強度が強くなっていくことがわかる。この時、発光波長の中心の変化は5nm以下である。また、 $Eu(C_{11}H_{19}O_2)_3$ の N_2 バブル量、恒温槽温度を高くすることによりEuドープ量が増えるにしたがい、発光強度が更に大きくなることわかる。これらの場合、発光波長の中心の変化は5nm以下である。ここから、発光層($Ga_{0.92}In_{0.08}N$)のバンド幅に対応する発光が、希土類元素であるEuのドープ及びドープ量増により強度が大きくなり、それはドナー元素であるSiの存在下で著しい(最大20倍以上)ことがわかる。

【0027】この理由は、発光層中のEuのうち、 Eu^{2+} が関与しているものと考えられる。 Eu^{2+} の発光遷移である $(4f)^6(5d) \rightarrow (4f)^7$ の2つのエネルギー準位が各々窒化物系化合物半導体の伝導帯及び価電子帯の近傍に形成される。この、 Eu^{2+} の $(4f)^6(5d)$ と窒化物系化合物半導体の伝導帯、 Eu^{2+} の $(4f)^7$ と窒化物系化合物半導体の価電子帯が共鳴効果を生じる。これにより、窒化物系化合物半導体の伝導帯の電子が Eu^{2+} の $(4f)^6(5d)$ 準位(励起状態)に移動した後、 Eu^{2+} の高い発光効率で発光すると共に Eu^{2+} の $(4f)^7$ 準位(基底状態)に落ちる。こののち電子は Eu^{2+} の $(4f)^7$ 準位(基底状態)から窒化物系化合物半導体の価電子帯に移動する(図3)。又、逆に、電場により Eu^{2+} の基底状態である $(4f)^7$ の電子が励起されて $(4f)^6(5d)$ となり、この電子が窒化物系化合物半導体の伝導帯に共鳴効果により移動し、窒化物系化合物半導体の伝導帯の電子と価電子帯のホールの再結合により発光する可能性も考えられる。

【0028】また、Siの働きとしては、自由電子を放出することにより再結合による発光のための多量の電子の供給源となることが考えられる。更には、Siの放出した自由電子が、3価で存在する発光層中のEuを、 Eu^{2+} の状態とし、 Eu^{2+} の発光遷移である $(4f)^6(5d) \rightarrow (4f)^7$ を起こ

す可能性も考えられる。

【0029】発光ダイオード100と同様にして、発光層形成の際 $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2)_3$ に替えてトリスピバロイルメタナートセリウム($\text{Ce}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2)_3$)を反応系に導入し、Siとセリウム(Ce)のドーパされたMQW発光層を有する発光ダイオード200を作成した。発光ダイオード200は、発光層にSiもCeもドーパされていない発光ダイオードの数倍の発光強度を示した。

【0030】上記の実施例では、MOVPEを用いて、サファイア基板上にSiとEu、又はSiとCeのドーパされたGaN/GaInNのMQW発光層を有する発光ダイオードを例示したが、本願発明はこれらに限定されない。本願は、窒化物系化合物半導体のバンドギャップと共鳴する内殻遷移を有する希土類元素、又は希土類元素とドナー不純物を、発光層又は活性層に添加した任意の製造方法による任意の構造の窒化物系化合物半導体発光素子に適用される。製造方法は例えばIII族金属をHClで塩化物として反応炉に輸送するハイドライド気相成長法(又は、GaAs系に合わせてハイドライド気相成長法とも呼ばれる)、分子線エビタキシー(MBE)その他任意の方法を取ることができる。希土類元素の導入も、有機酸錯体に限定されない。基板とする物質及びその面の選択は、サファイアのa面、シリコンの(111)面、SiCその他全く任意であり、発光層その他の層を形成するAlGaInNの組成、添

加物の選択も任意である。本願発明はレーザダイオードにも当然適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な第1の実施例に係る窒化物系化合物半導体発光素子(発光ダイオード)100の断面構造を示す模式図。

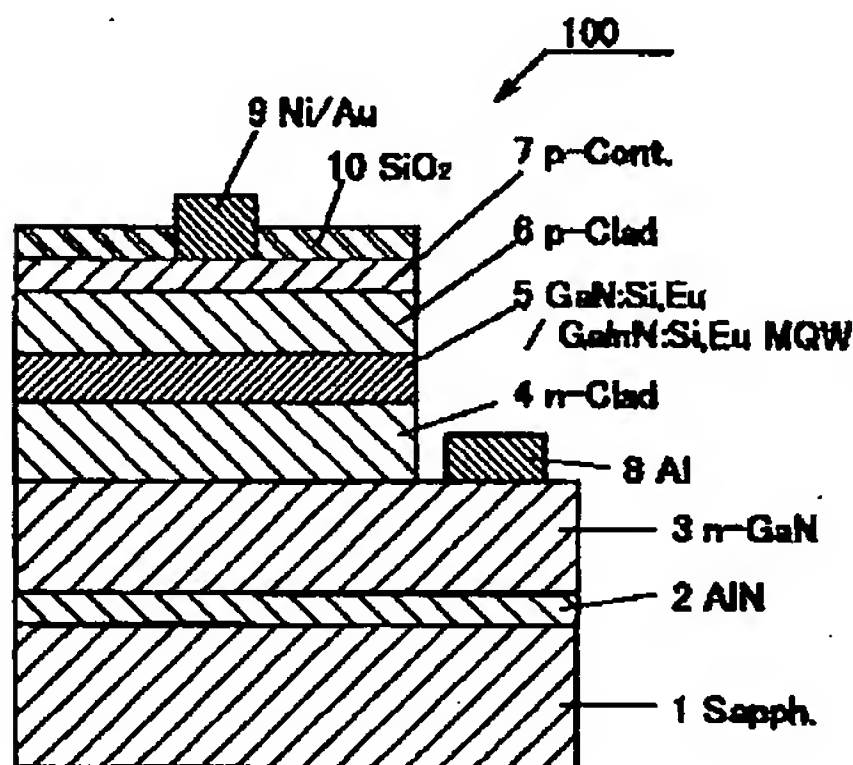
【図2】窒化物系化合物半導体発光素子100の、発光層5への希土類及びドナーの添加と発光強度の関係を示すグラフ。

【図3】本発明に係る、希土類元素のエネルギー準位とAlGaInN発光層のバンドの共鳴と電子の移動を示すエネルギー概念図。

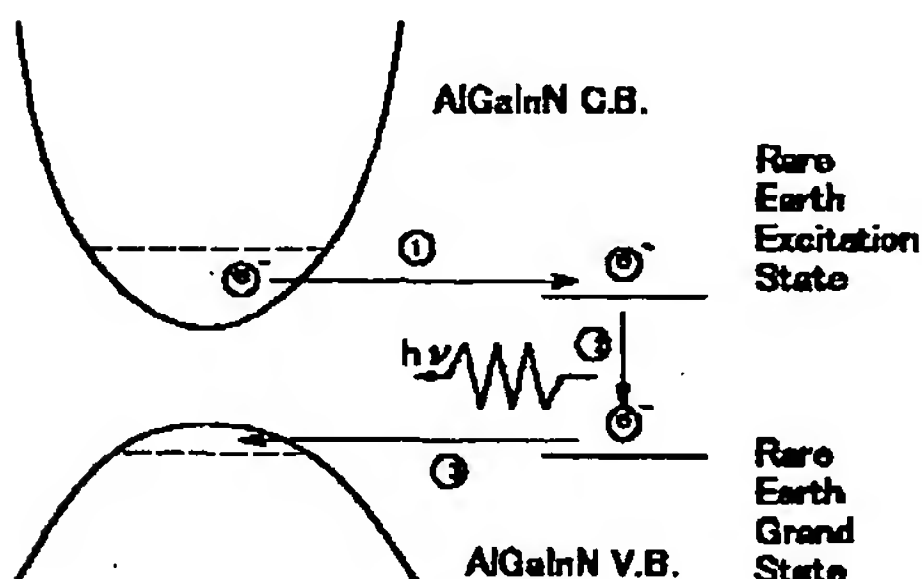
【符号の説明】

- 1 サファイア基板
- 2 AlNバッファ層
- 3 n⁺-GaN層
- 4 nクラッド層
- 5 MQW活性層
- 6 pクラッド層
- 7 pコンタクト層
- 8 Al電極
- 9 Ni/Au電極
- 10 SiO₂絶縁膜

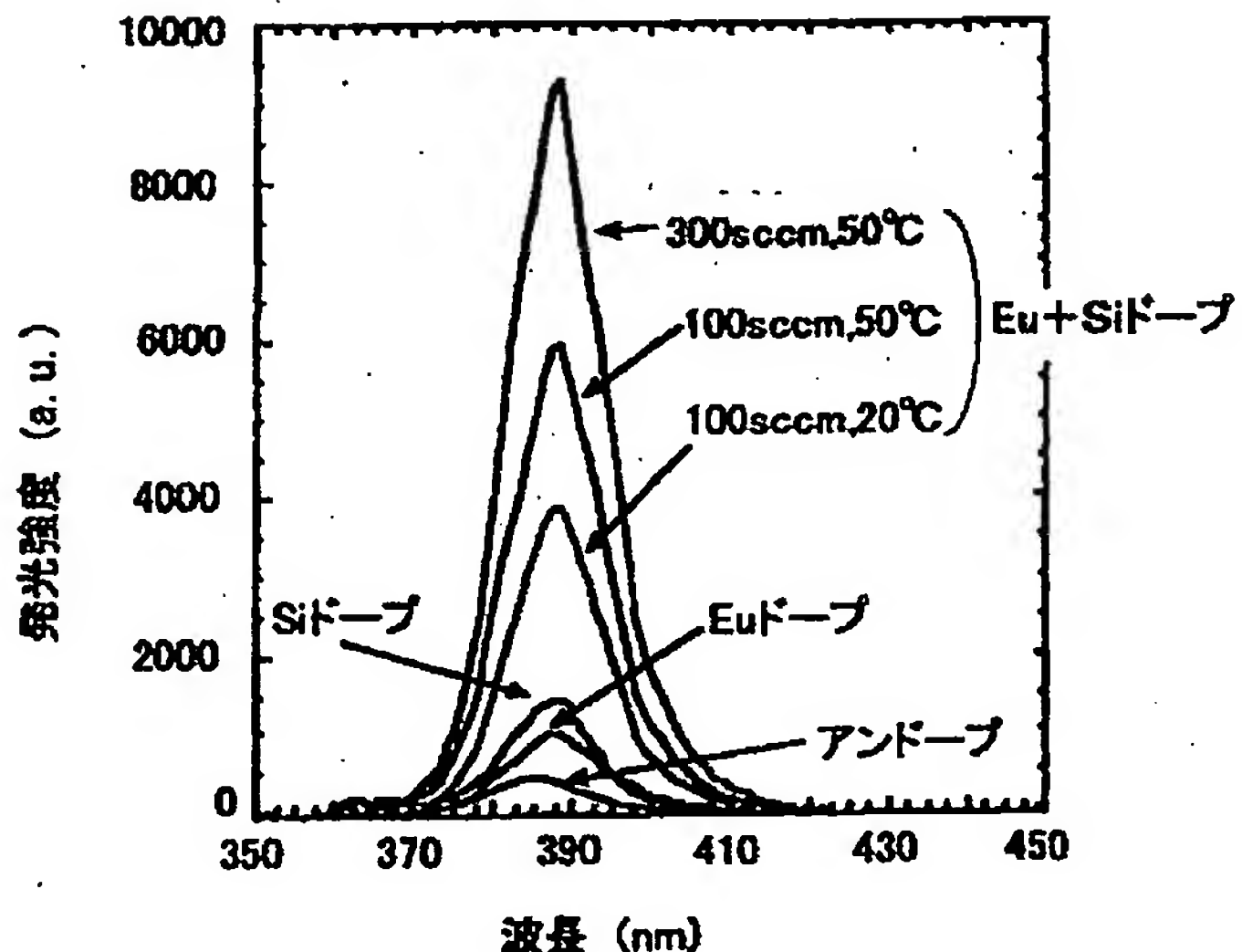
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F041 AA03 AA04 CA04 CA05 CA34
CA40 CA46 CA50 CA57 CA58
5F073 AA07 AA74 CA07 CB05 CB07
CB17 CB18 DA05 DA35 EA24